

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy
of the following application as filed with this Office.

Date of Application: January 7, 2003

Application Number: Japanese Patent Application
No. 2003-000796

Applicant(s): OKAMOTO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

April 8, 2003

Commissioner,
Patent Office Shinichiro OTA
(seal)

Certificate No. 2003-3024520

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2003年 1月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2003-000796

[ST.10/C]:

[JP2003-000796]

出 願 人

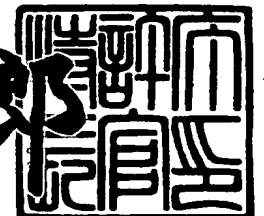
Applicant(s):

岡本化学工業株式会社

2003年 4月 8日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3024520

【書類名】 特許願

【整理番号】 P021345

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県蕨市中央 2 丁目 6 番 4 号 岡本化学工業株式会社
内

【氏名】 尾崎 淳

【特許出願人】

【識別番号】 390026435

【氏名又は名称】 岡本化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099623

【弁理士】

【氏名又は名称】 奥山 尚一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096769

【弁理士】

【氏名又は名称】 有原 幸一

【選任した代理人】

【識別番号】 100107319

【弁理士】

【氏名又は名称】 松島 鉄男

【選任した代理人】

【識別番号】 100114591

【弁理士】

【氏名又は名称】 河村 英文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 086473

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002291

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成組成物およびそれを用いた感光性平版印刷版

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーと下記一般式(1)または(2)に示すシランカップリング剤を付加反応させて得られる高分子化合物と、

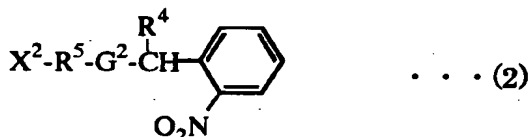
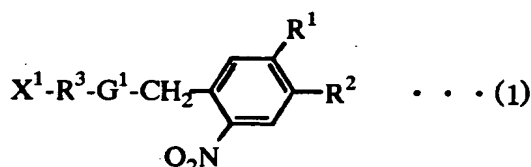
(B) 光酸発生剤と、

(C) 赤外線吸収剤と、

(D) アルカリ可溶性樹脂と

を含有する画像形成組成物。

【化1】



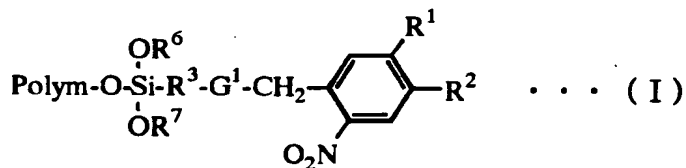
(上記一般式(1)(2)中、 X^1 は、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基を表す。 G^1 はOまたはCOOを表す。 R^1 と R^2 は独立して水素原子またはメトキシ基を表すが、両方が同時に水素原子であることはない。また、 R^1 と R^2 は結合して環を形成してもよい。 R^3 は炭化水素基の側鎖を有してもよいm個のメチレン基を表す。ここで、mは3以上の整数である。 X^2 は、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、クロロジメチルシリル基、ジクロロメチルシリル基またはトリクロロシリル基を表す。 G^2 はOまたはCOOを表す。 R^4 は水素原子または直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。 R^5 は炭化水素基の側鎖を有してもよいn個のメチレン基を表す。ここで、nは3以上の整数である。)

【請求項2】 支持体上に請求項1に記載の画像形成組成物を設けてなる感

光性平版印刷版。

【請求項3】 下記一般式（I）に示す高分子化合物。

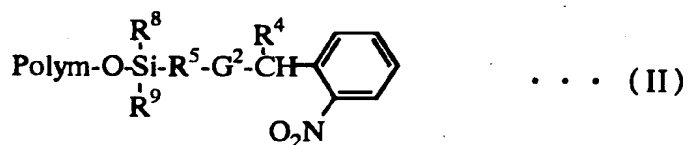
【化2】



（上記一般式（I）中、Polym-OHはフェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーを表す。G¹はOまたはCOOを表す。R¹とR²は独立して水素原子またはメトキシ基を表すが、両方が同時に水素原子であることはない。また、R¹とR²は結合して環を形成してもよい。R³は炭化水素基の側鎖を有してもよいm個のメチレン基を表す。ここで、mは3以上の整数である。R⁶とR⁷は独立して水素原子、メチル基またはエチル基を表す。）

【請求項4】 下記一般式（II）に示す高分子化合物。

【化3】



（上記一般式（II）中、Polym-OHはフェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーを表す。G²はOまたはCOOを表す。R⁴は水素原子または直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。R⁵は炭化水素基の側鎖を有してもよいn個のメチレン基を表す。ここで、nは3以上の整数である。R⁸とR⁹は独立してメチル基、水酸基または塩素原子を表す。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、画像形成組成物およびこれを利用した感光性平版印刷版に関する。特にコンピューター等のデジタル信号から直接製版可能であるダイレクト製版用のポジ型平版印刷版用画像形成組成物に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、紫外線の照射により可溶化するポジ型の感光層として、酸発生剤と酸分解化合物とを含有する感光層を有する画像形成材料が知られている。例えば、特許文献 1 には、酸発生剤と酸で分解する特定の基を有する水不溶性化合物とを含有する感光性組成物が、特許文献 2 には、酸発生剤と主鎖にアセタールまたはケタール基を有する化合物とを含有する感光性組成物が、また、特許文献 3 には、酸発生剤とシリルエーテル基を有する化合物とを含有する感光性組成物が開示されている。しかしながら、これらの感光性組成物はいずれも紫外線に感度を有し、紫外線による露光によってアルカリ可溶化して非画像部を作る。このため、これらの感光性組成物は、安価でコンパクトな半導体レーザーのような赤外線では、画像を形成しない。

【 0 0 0 3 】

特許文献 4 および特許文献 5 には、半導体レーザーのような赤外線画像露光が可能で、しかも露光部が現像液に可溶化するポジ型画像形成技術として、光を吸収して熱を発生する物質（光熱変換物質）と熱分解性化合物またはアルカリ可溶性樹脂からなる感光性組成物が開示されている。ここで使用されている熱分解性化合物は、主として感光性オニウム塩またはキノンジアジド化合物などが用いられている。しかし、これらはいずれも熱分解効率が悪く、これらを熱分解するには多大なエネルギーが必要となる。このため、これらの感光性組成物には、いわゆる感度が悪い、遅いという欠点がある。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 6 には、光熱変換物質、溶解抑止剤およびアルカリ可溶性樹脂からなる感光性組成物が開示されている。しかし、溶解抑止剤がスルホン酸エステル、芳香族カルボン酸エステル或いはキノンジアジド化合物等である。このため、露光部と、未露光部における現像液に対する溶解性の差、即ち現像液に対する安定性（現像ラチチュード）が悪く、また、現像液に対する処理 m^2 数も少ない等の問題点を有している。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】

米国特許第3, 779, 778号明細書

【特許文献2】

特開昭53-133429号公報

【特許文献3】

特開昭60-37549号公報

【特許文献4】

特開昭60-175046号公報

【特許文献5】

特開平7-285275号公報

【特許文献6】

特開平10-268512号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の諸問題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、半導体レーザーのような赤外線領域に対する感度に優れ、露光部と未露光部との現像液に対する溶解性の差が大きい、すなわち現像液に対する安定性（現像ラチチュード）に優れ、現像液に対する処理 m^2 数が大きく、さらに高耐刷性を有するポジ型の画像形成組成物およびそれを用いたポジ型感光性平版印刷版を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、

(A) フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーと下記一般式(1)または(2)に示すシランカップリング剤を付加反応させて得られる高分子化合物と、

(B) 光酸発生剤と、

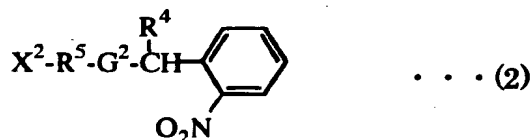
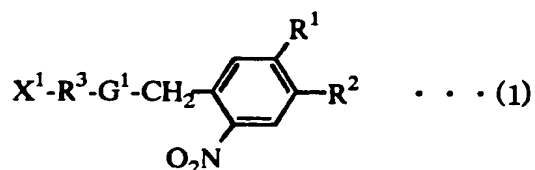
(C) 赤外線吸収剤と、

(D) アルカリ可溶性樹脂と

を含有する画像形成組成物、または該画像形成組成物を支持体上に設けてなる

感光性平版印刷版によって達成される。

【化 4】

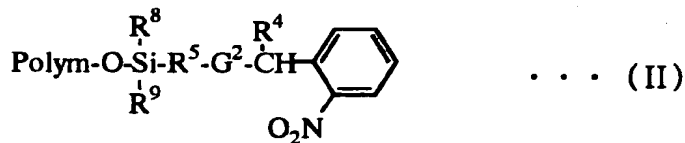
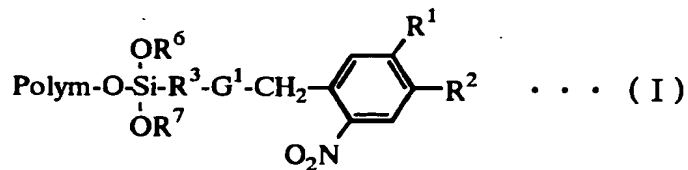


(上記一般式 (1) (2) 中、 X^1 は、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基を表す。 G^1 はOまたはCOOを表す。 R^1 と R^2 は独立して水素原子またはメトキシ基を表すが、両方が同時に水素原子であることはない。また、 R^1 と R^2 は結合して環を形成してもよい。 R^3 は炭化水素基の側鎖を有してもよいm個のメチレン基を表す。ここで、mは3以上の整数である。なお、mは、好ましくは3～15であり、さらに好ましくは、3～10である。 X^2 は、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、クロロジメチルシリル基、ジクロロメチルシリル基またはトリクロロシリル基を表す。 G^2 はOまたはCOOを表す。 R^4 は水素原子または直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。なお、このアルキル基の炭素数は、好ましくは1～10であり、さらに好ましくは、1～5である。 R^5 は炭化水素基の側鎖を有してもよいn個のメチレン基を表す。ここで、nは3以上の整数である。なお、nは、好ましくは3～15であり、さらに好ましくは、3～10である。)

【0008】

また、本発明の別の側面によると、下記一般式 (I) または (II) に示す高分子化合物が提供される。

【化5】



(上記一般式 (I) (II) 中、Polym-OHはフェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーを表す。G¹はOまたはCOOを表す。R¹とR²は独立して水素原子またはメトキシ基を表すが、両方が同時に水素原子であることはない。また、R¹とR²は結合して環を形成してもよい。R³は炭化水素基の側鎖を有してもよいm個のメチレン基を表す。ここで、mは3以上の整数である。なお、mは、好ましくは3～15であり、さらに好ましくは、3～10である。R⁶とR⁷は独立して水素原子、メチル基またはエチル基を表す。G²はOまたはCOOを表す。R⁴は水素原子または直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。なお、このアルキル基の炭素数は、好ましくは1～10であり、さらに好ましくは、1～5である。R⁵は炭化水素基の側鎖を有してもよいn個のメチレン基を表す。ここで、nは3以上の整数である。なお、nは、好ましくは3～15であり、さらに好ましくは、3～10である。R⁸とR⁹は独立してメチル基、水酸基または塩素原子を表す。)

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明にかかる画像形成組成物および感光性平版印刷版は、

(A) フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーと上記一般式 (1) または (2) に示すシランカップリング剤を付加反応させて得られる高分子化合物 (以下、酸分解化合物と称する。) と、

(B) 光酸発生剤と、

(C) 赤外線吸収剤と、

(D) アルカリ可溶性樹脂と

を含有する。本発明の画像形成組成物の各成分については以下に詳しく説明する。

【0010】

我々の知見では、本発明にかかる酸分解化合物によると、以下の機構により、優れた特性を有する画像形成組成物が提供され则认为られる。すなわち、半導体レーザーのような赤外線が画像形成組成物に照射されると、この光を吸収することで赤外線吸収剤は瞬間的に例えば数百度の熱を生じ得る。その発生する熱等により光酸発生剤は、分解し酸を生じ得る。このように生じた酸により、酸分解化合物はシリル基の部分で分解し、フェノール性水酸基を有するポリマーとシラノール化合物を生成する。酸分解化合物の分解には、さらに熱も寄与している可能性がある。分解により生じるフェノール性水酸基を有するポリマーおよびシラノール化合物は共に、アルカリ性の現像液等に対する溶解性が高い。一方で、未露光部は、これらの高分子化合物の添加効果により、耐アルカリ性が強く、現像液に侵され難い。このため、本発明にかかる酸分解化合物によると、露光部と非露光部の間のアルカリ性の現像液等に対する溶解性の差が広く、現像液に対する安定性（現像ラチチュード）が非常に優れた画像形成組成物が提供される。また、本発明にかかる酸分解化合物はインクの乗りの点でも良好であり、本発明にかかる画像形成組成物は優れた耐刷性を有する。

【0011】

本発明に用いられる酸分解化合物は、フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーと、下記一般式（1）または（2）に示すシランカップリング剤を付加反応させて合成することができる。この反応は、以下の条件で行うと好ましい。すなわち、溶媒として、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン等が好ましい。溶媒の量は、樹脂ポリマー1gあたり、10～200gが好ましい。また、上記シランカップリング剤の量は、樹脂ポリマーが有する水酸基1モルあたり、0.5～100モルが好ましい。シランカップリング剤の量は、立体的要因等のため、ケイ素に結合した反応基である OCH_3 、 OC_2H_5 およびC1の数には依存しないと考

えられる。また、反応温度は、50～150℃が好ましい。このようにして得られる酸分解化合物は、例えば、溶媒を分留することで、精製することができる。

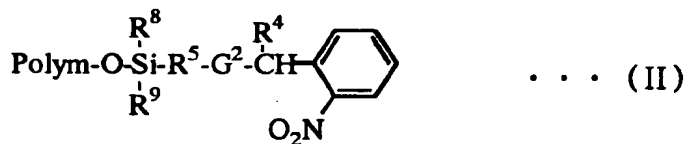
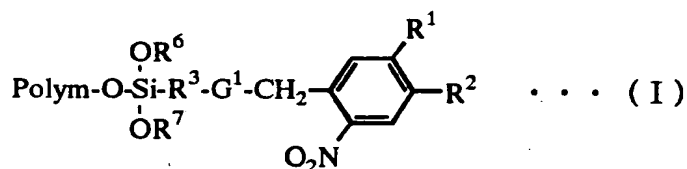
なお、酸分解化合物の重量平均分子量は、好ましくは、1000以上であり、さらに好ましくは、1500～30万の範囲である。また、一般に酸分解化合物は、例えば200～450 nmの波長を有する紫外線を吸収し、 G^1 または G^2 において分解する特徴を有する。

【0012】

この樹脂ポリマーへのシランカップリング剤の付加反応において、シランカップリング剤の X^1 および X^2 中のケイ素に結合した OC_2H_5 、 OC_2H_5 および Cl は、無水状態では安定であるが、溶媒中に自然に含まれる水により加水分解され、それぞれ OH となる場合もある。このシランカップリング剤との付加反応により、例えば、以下の式(I)または(II)で示される酸分解化合物が得られる。ここで、 $Polym-OH$ はフェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーを表す。また、 R^6 と R^7 は独立して水素原子、メチル基またはエチル基を、 R^8 と R^9 は独立してメチル基、水酸基または塩素原子を表す。

【0013】

【化6】



【0014】

なお、このシランカップリング剤のケイ素が複数の反応性基(OC_2H_5 、 OC_2H_5 または Cl)を有する場合は、フェノール性水酸基の複数と反応する可能性もあるが、これはまれであると考えられる。また、シランカップリング剤同士の自己縮合も可能であるが、これはベンゼン環に結合しているニトロ基の立体障害

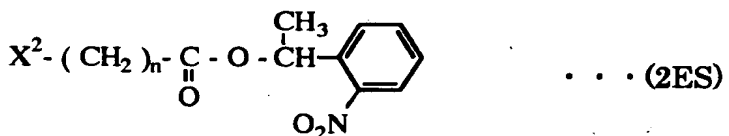
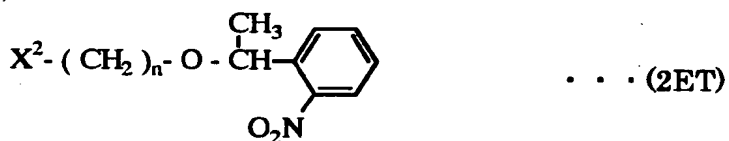
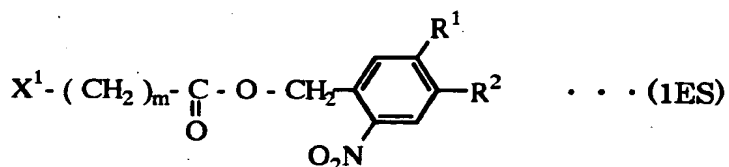
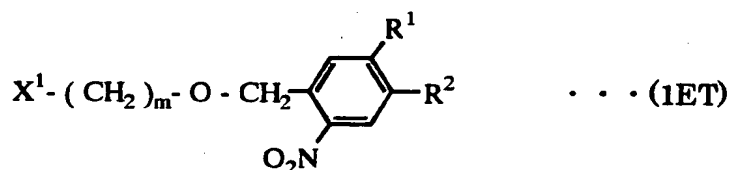
等により低く抑えられると考えられる。

【0015】

上記一般式(1)と(2)の化合物は、好ましくは、下記一般式(1ET)、(1ES)、(2ET)および(2ES)で表される化合物である。

【0016】

【化7】



(上式中、 X^1 は、トリメトキシシリル基またはトリエトキシシリル基を表す。 X^2 は、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、クロロジメチルシリル基、ジクロロメチルシリル基またはトリクロロシリル基を表す。 m と n は独立して3以上の整数を表す。なお、 m は、好ましくは3~15であり、さらに好ましくは、3~10である。 n は、好ましくは3~15であり、さらに好ましくは、3~10である。ここで、 m 個のメチレン基または n 個のメチレン基は、1以上の炭化水素基の側鎖を有していてもよい。なお、合成する上で、側鎖の位置は、 X^1 または X^2 が結合する炭素原子からメチレン鎖上を二つ以上離れた炭素原子であることが好ましい。なお、 X^1 が結合する炭素原子 C_a からメチレン鎖上を2つ離れた炭素原子とは、 $X^1-C_a-C_b-C_c$ において C_c である。側鎖の炭化水

素基の大きさは、好ましくは炭素数が3～15であり、より好ましくは炭素数が3～10である。また、一般式(1ET)と一般式(1ES)の化合物において、 R^1 と R^2 は、独立して水素原子またはメトキシ基を表すが、両方が同時に水素原子であることはない。また、 R^1 と R^2 は結合して環を形成してもよい。)

【0017】

一般式(1ET)の化合物として、好ましくは、2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテル、4-メトキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、4-メトキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、4-メトキシ-2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテル、5-メトキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、5-メトキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、5-メトキシ-2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテル、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテルが挙げられる。より好ましくは、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 10-(トリメトキシシリル)デシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベン

ジル 10- (トリメトキシシリル) デシルエーテルが挙げられる。

【0018】

一般式 (1ET) の化合物において、 R^1 と R^2 が環を形成する例として、アルキレンジオキシ基が挙げられ、好ましい例として、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 3- (トリメトキシシリル) プロピルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 3- (トリエトキシシリル) プロピルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 6- (トリメトキシシリル) ヘキシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 6- (トリエトキシシリル) ヘキシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 10- (トリメトキシシリル) デシルエーテル、4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 10- (トリエトキシシリル) プロピルエーテル等が挙げられる。

【0019】

一般式 (2ET) の化合物として、好ましい例として、3- (クロロジメチルシリル) プロピル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、3- (ジクロロメチルシリル) プロピル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、3- (トリクロロシリル) プロピル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、6- (クロロジメチルシリル) ヘキシル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、6- (ジクロロメチルシリル) ヘキシル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、6- (トリクロロシリル) ヘキシル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、3- (クロロジメチルシリル) プロピル α -ニトロベンジルエーテル、3- (ジクロロメチルシリル) プロピル α -ニトロベンジルエーテル、3- (トリクロロシリル) プロピル α -ニトロベンジルエーテル、6- (クロロジメチルシリル) ヘキシル α -ニトロベンジルエーテル、6- (ジクロロメチルシリル) ヘキシル α -ニトロベンジルエーテル、6- (トリクロロシリル) ヘキシル α -ニトロベンジルエーテル、3- (トリメトキシシリル) プロピル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、3- (トリエトキシシリル) プロピル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、6- (トリメトキシシリル) ヘキシル 1- (2-ニトロフェニル) エチルエーテル、6- (トリエトキシシリル) ヘキシル 1-

ー(2-ニトロフェニル)エチルエーテル、3-(トリメトキシ)プロピルーニトロベンジルエーテル、3-(トリエトキシシリル)プロピルーニトロベンジルエーテル、6-(トリメトキシシリル)ヘキシルーニトロベンジルエーテル、6-(トリエトキシシリル)ヘキシルーニトロベンジルエーテルが挙げられる。

【0020】

一般式(1ES)の化合物として、特に好ましくは、5-(トリメトキシシリル)ーペンタン酸 1-(4,5-ジメトキシ-2-ニトロフェニル)メチル、5-(トリエトキシシリル)ーペンタン酸 1-(4,5-ジメトキシ-2-ニトロフェニル)メチル、5-(トリメトキシシリル)ーウンデカン酸 1-(4,5-ジメトキシ-2-ニトロフェニル)メチル、5-(トリエトキシシリル)ーウンデカン酸 1-(4,5-ジメトキシ-2-ニトロフェニル)メチルが挙げられる。

【0021】

一般式(2ES)の化合物として、特に好ましくは、5-(クロロジメチルシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(ジクロロメチルシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(クロロジメチルシリル)ウンデカン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(ジクロロメチルシリル)ウンデカン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(トリクロロシリル)ウンデカン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(クロロジメチルシリル)ペンタン酸ーニトロベンジル、5-(ジクロロメチルシリル)ペンタン酸ーニトロベンジル、5-(トリクロロシリル)ペンタン酸ーニトロベンジル、11-(クロロジメチルシリル)ウンデカン酸ーニトロベンジル、11-(ジクロロメチルシリル)ウンデカン酸ーニトロベンジル、11-(トリクロロシリル)ウンデカン酸ーニトロベンジル、5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(トリエトキシシリル)ペンタン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(トリメトキシシリル)ウンデカン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、11-(トリエトキシシリル)

ウンデカン酸 1-(2-ニトロフェニル)エチル、5-(トリメトキシシリル)ペンタン酸 o-ニトロベンジル、5-(トリエトキシシリル)ペンタン酸 o-ニトロベンジル、11-(トリメトキシシリル)ウンデカン酸 o-ニトロベンジル、11-(トリエトキシシリル)ウンデカン酸 o-ニトロベンジルが挙げられる。

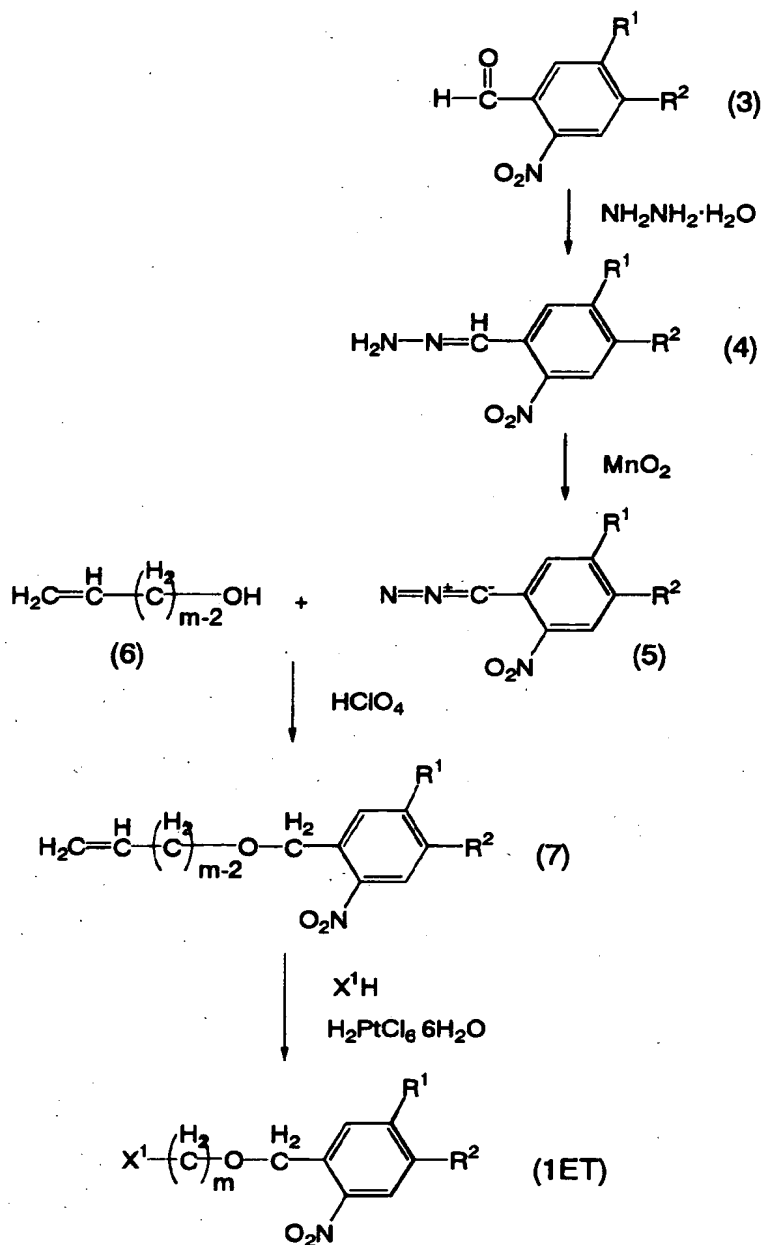
【0022】

上記一般式 (1ET) (1ES) (2ET) および (2ES) で表される化合物は、以下に記載された方法で合成することができる。

【0023】

一般式 (1ET) と一般式 (2ET) の化合物の製造方法の一例を以下に示す。

【化 8】



【0024】

一般式(1ET)の化合物は、例えば、4位と5位に R^1 と R^2 を有する2-ニトロベンズアルデヒド(3)をヒドラジンと反応させ、二酸化マンガンで酸化してジアゾ化合物(5)とし、過塩素酸の存在下、二重結合を有するアルコール(6)と反応させてエーテル(7)を得た後、エーテル(7)の二重結合を塩化白金(IV)酸六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を触媒として、トリメトキシシラン又はトリエ

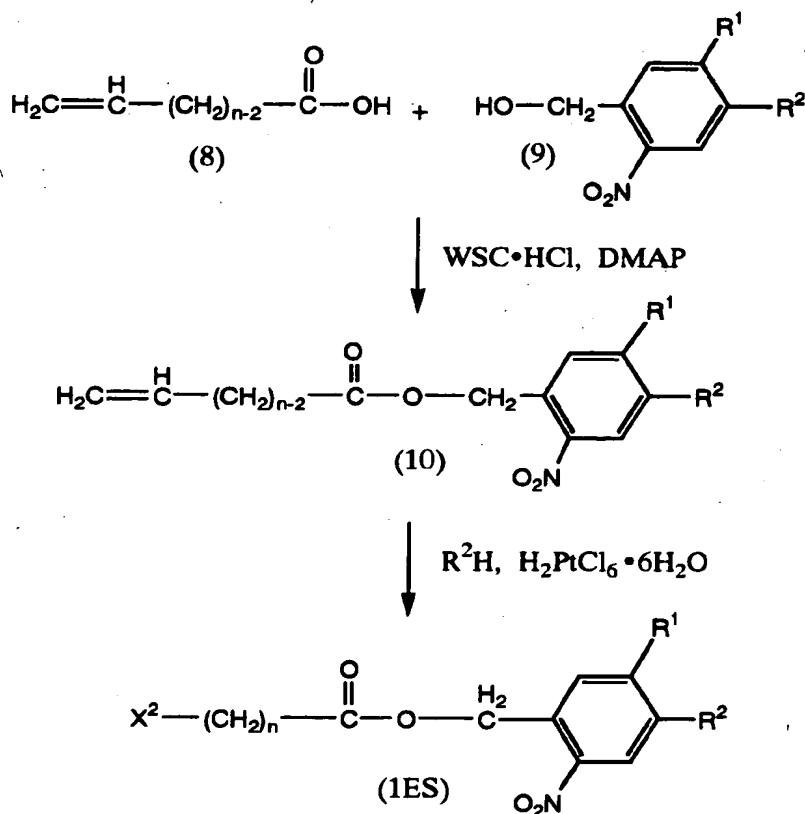
トキシシランと反応させることにより得られる。一般式(2ET)の化合物も同様にして得られ、クロロジメチルシリル基とジクロロメチルシリル基とトリクロロシリル基の導入には、各々対応するクロロジメチルシランとジクロロメチルシランとトリクロロシランを使用することができる。

一般式(1ET)と一般式(2ET)の化合物の製造方法は、これに限らず、他の公知の方法を利用できる。また、m個のメチレン基が炭化水素基の側鎖を有する(1ET)と(2ET)は、対応するアルコールを用いて合成することができる。

【0025】

一般式(1ES)と一般式(2ES)の化合物の製造方法の一例を以下に示す。

【化9】



【0026】

一般式(1ES)の化合物は、例えば、二重結合を有するカルボン酸(8)と、
 o-ニトロベンジルアルコール誘導体(9)を反応させエステル(10)を生成

し、該二重結合を塩化白金(IV)酸六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を触媒として、トリメトキシシランとクロロジメチルシランとジクロロメチルシランとトリクロロシランから選ばれる化合物と反応させることにより得られる。エステル生成は、例えば、 $\text{WSC} \cdot \text{HCl}$ [WSC は水溶性カルボジイミドの略であり、 $\text{WSC} \cdot \text{HCl}$ としては1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)-カルボジイミドハイドロクロライドが挙げられる。]と、 DMAP (4-ジメチルアミノピリジン)の存在下で行われる。また、エステル(10)は、二重結合を有するカルボン酸(8)を塩化チオニル(SOCl_2)等を用いる公知の方法で酸塩化物とし、 α -ニトロベンジルアルコール誘導体(9)と DMAP のような第三級アミンの存在下反応させることによって得ることもできる。

一般式(9)の化合物は、例えば、市販されている4位と5位にアルコキシ基を有する2-ニトロベンズアルデヒドのカルボニル基を水素化ホウ素ナトリウムで還元する等の公知の方法で合成できる。

一般式(2ES)の化合物も同様な方法で合成でき、クロロジメチルシリル基とジクロロメチルシリル基とトリクロロシリル基の導入には、各々対応するクロロジメチルシランとジクロロメチルシランとトリクロロシランを使用することができる。

一般式(1ES)と一般式(2ES)のエステル化合物の製造方法は、これに限らず、公知の方法が利用できる。また、 n 個のメチレン基が炭化水素基の側鎖を有する(1ES)と(2ES)は、対応するアルコールを用いて合成することができる。

【0027】

上記一般式(2ET)および(2ES)で表される化合物は、さらに、特開2002-80481号公報に記載された方法で合成することができる。

【0028】

上記フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーに関して、ヒドロキシ基の存在位置は、特に限定されず、側鎖の一部であってもよい。なお、樹脂ポリマーの重量平均分子量は、共に、好ましくは、1000以上であり、さらに好ましくは、1500~30万の範囲である。

樹脂ポリマーは、具体的には、クレゾールホルムアルデヒド樹脂（例えば、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*o*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、*m*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂と *p*-クレゾールホルムアルデヒド樹脂の混合、フェノール／クレゾール（クレゾールとしては例えば、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾールと *p*-クレゾールの混合、または *m*-クレゾールと *o*-クレゾールの混合のいずれでもよい）混合ホルムアルデヒド樹脂など）、レゾール型フェノール樹脂類、ピロガロール・アセトン樹脂、ポリビニルフェノール、ビニルフェノールとスチレンの共重合体、*t*-ブチル置換ポリビニルフェノール樹脂等が好ましい。

【0029】

上記樹脂ポリマーへの、一般式（1ET）、（1ES）、（2ET）および（2ES）で表される化合物の導入率は、5～100%が好ましい。導入率が5%未満では、露光部と未露光部との現像液に対する溶解性の差（コントラスト）が悪くなる場合がある。なお、導入率とは、樹脂ポリマーの有する水酸基のうち、式（1ET）等で表される化合物が結合したものの占める割合を言う。

【0030】

本発明で使用される酸分解化合物は、1種または2種以上混合して用いてもよい。これら酸分解化合物の添加量は、画像形成組成物の全固形分に対して好ましくは1～60重量%、さらに好ましくは1.5～60重量%である。添加量が1重量%未満の場合は、露光部と未露光部との現像液に対する溶解性の差（コントラスト）が悪くなる場合があり、60重量%以上では感度が悪くなる場合がある。

【0031】

本発明で用いる光酸発生剤は、本発明の組成物が近赤外または赤外光で照射される場合に、酸を発生し得る化合物であり、光酸発生剤として用いられる各種の公知化合物およびそれらの混合物が利用できる。例えば、光酸発生剤として、ジアゾニウム、ホスホニウム、スルホニウム、およびヨードニウムの BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 塩などが好ましい。

【0032】

また、その他の光酸発生剤として、有機ハロゲン化合物を使用することができる。有機ハロゲン化合物は、近赤外および赤外線露光による画像形成における感度および画像形成組成物の保存性の面で好ましい。該有機ハロゲン化合物として、ハロゲン置換アルキル基を有するトリアジン類およびハロゲン置換アルキル基を有するオキサジアゾール類が好ましく、ハロゲン置換アルキル基を有する s-トリアジン類が特に好ましい。具体的には、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メトキシシチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンなどが挙げられる。

【0033】

本発明において、光酸発生剤の添加量は、画像形成組成物の全固形分に対して好ましくは0.1~20重量%、さらに好ましくは0.2~10重量%である。添加量が0.1重量%未満の場合は、感度が悪くなり、20重量%以上では画像形成組成物を溶解する溶剤に溶けづらくなる。

【0034】

感光層に含まれる赤外線吸収剤は、近赤外または赤外線（好ましくは波長700nm以上2500nm以下、さらに好ましくは波長700nm以上1300nm以下の光）の照射により熱を発生する光熱変換機能を有する物質である。赤外線吸収剤は、その発生する熱により、光酸発生剤を速やかに分解し、酸を発生し易くするために用いる。本発明に用いられる赤外線吸収剤として、波長700nm以上に吸収を持つ赤外吸収色素、カーボンブラック、磁性粉等を使用することができる。特に好ましい赤外線吸収剤は、波長700nm~850nmに吸収ピークを有し、ピークでモル吸光係数 ϵ が 10^5 以上である赤外吸収色素である。

【0035】

上記赤外吸収色素として、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ポリメチン系色素、ナフトキノン系色素、チオピリリウム系色素、ジチオー

ル金属錯体系色素、アントラキノ系色素、インドアニリン金属錯体系色素、分子間CT色素等が好ましい。

【0036】

これらの色素は、公知の方法によって合成することができる。また、以下のような市販品を用いることもできる。

【0037】

日本化薬株式会社：IR750（アントラキノ系），IR002，IR003（アルミニウム系），IR820（ポリメチン系），IRG022，IRG033（ジインモニウム系），CY-2，CY-4，CY-9，CY-10，CY-20

大日本インキ化学工業株式会社：Fastogen blue 8120

みどり化学株式会社：MIR-101，1011，1021

その他、株式会社日本感光色素、住友化学工業株式会社、富士写真フィルム株式会社等の各社からも、上記色素は市販されている。

【0038】

本発明において、赤外線吸収剤の添加量は、画像形成組成物の全固形分に対し好ましくは0.5～5重量%、さらに好ましくは0.6～4.5重量%である。添加量が0.5重量%未満の場合は、感度が遅くなり、5重量%以上では、非画像部（露光部）の現像性が低下する。

【0039】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリに対して可溶性と膨潤性を持つことが望ましい。このような高分子化合物として、例えば、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネイト、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルブチラル樹脂、ノボラック樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0040】

上記ノボラック樹脂として、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ノボラック樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共重縮合体樹脂（特開昭55-57841号公報参照）、p-置換フェノールとフェノール、またはクレゾールとホルムアルデヒド

の共重縮合体樹脂（特開昭55-127553号公報参照）等が好ましい。

【0041】

また、アルカリ可溶性樹脂として、下記（1）～（8）から選ばれるモノマーの共重合体であって、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性アクリル系共重合体を使用することもできる。

（1）フェノール性水酸基を有するモノマー。例えば、N-（4-ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（4-ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（p-ヒドロキシフェニル）マレイミド、p-イソプロペニルフェノール、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレートである。

（2）脂肪族水酸基を有するモノマー。例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレートである。

（3） α ， β -不飽和カルボン酸。例えば、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸である。

（4）アリル基を有するモノマー。例えば、アリルメタクリレート、N-アリルメタクリルアミドである。

（5）アルキルアクリレート類またはアルキルメタクリレート類。例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、グリシジルアクリレート、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル、グリシジルメタクリレートである。

（6）アクリルアミド類またはメタクリルアミド類。例えば、アクリルアミド、

N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド類、またはメタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミドである。

(7) スチレン類。例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロメチルスチレン等である。

(8) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

【0042】

さらに、上記アルカリ可溶性樹脂は、上記モノマーと共重合し得る上記以外のモノマーをさらに共重合させたものであってもよい。また、上記アルカリ可溶性樹脂は、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えばグリシジルメタクリレート等によって修飾したものであってもよい。

【0043】

本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂は、単独でも2種以上混合して用いてもよい。添加量は、画像形成組成物の全固形分に対して好ましくは20～99重量%、さらに好ましくは25～98重量%である。添加量が20重量%未満の場合は、耐刷性が悪くなる場合があり、99重量%以上では感度が悪くなる場合がある。

【0044】

また、本発明に用いられるアルカリ可溶性樹脂において、ノボラック樹脂と上記アルカリ可溶性アクリル系共重合体を混合すると現像ラチチュードの面でさらに好ましい。該アクリル系共重合体の添加量は、ノボラック樹脂に対して好ましくは5～40重量%、さらに好ましくは6～35重量%である。添加量が5重量%未満の場合は、現像ラチチュードが悪くなる場合があり、40重量%以上では、耐刷性が悪くなる場合がある。

【0045】

本発明の画像形成組成物の着色を目的として、染料を添加することができる。当該染料として、油溶性染料および塩基性染料が好ましい。具体的には、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB、ピクトリアピュアブルーBOH（保土谷化学工業社製）、オイルブルー613（オリエント化学工業社製）、オイルグリーン等が好ましい。これらの染料の添加量は、画像形成組成物の全固形分に対して好ましくは0.05～5.0重量%であり、さらに好ましくは0.1～4.0重量%である。0.1重量%未満であると、画像形成層の着色が不十分で画像が見づらくなる場合があり、5.0重量%を超えると、現像後の非画像部に染料が残りやすくなるので好ましくない。

【0046】

さらに、本発明の画像形成組成物より形成された感光層には、感光層の感脂性を向上するために親油性の樹脂を添加することができる。

【0047】

上記親油性の樹脂として、例えば、特開昭50-125806号公報に記載されているような、炭素数3～15のアルキル基で置換されたフェノール類とアルデヒドの縮合物、または α -ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂などが使用可能である。

【0048】

本発明の画像形成組成物には、さらに必要に応じて、感度を向上させる目的で、フェノール類、有機酸類、ロイコ系色素を併用することもできる。フェノール類として、ビスフェノールA、*p*-ニトロフェノール、*p*-エトキシフェノール、2,4,4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4,4',3'',4''-テトラヒドロキシ-3,5,3',5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が好ましい。

【0049】

また、有機酸類として、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸

類、ホスホン酸類、リン酸エステル類およびカルボン酸類などが好ましく、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3,4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。

【0050】

また、ロイコ系色素として、3,3-ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3,3-ビス(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-4-アザフタリド、3,6,6'-トリス(ジメチル-アミノ)スピロ[フルオレン-9,3'-フタリド]、3,3-ビス(1-n-ブチル-2-メチル-インドール-3-イル)フタリド等が好ましい。

【0051】

上記のフェノール類、有機酸類またはロイコ系色素が、画像形成組成物の全固形分中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、より好ましくは0.1~15重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。

【0052】

また本発明における画像形成組成物には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の好適例として、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の好適例として、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポ

リアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業社製）等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤および両性界面活性剤が、画像形成材料の全固形分中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～15重量%である。

【0053】

本発明に係る感光性平版印刷版は、上記画像形成組成物の各成分を適当な溶媒に溶解させ、支持体上に塗布し乾燥することにより製造することができる。このときの、画像形成材料の濃度は、好ましくは、1～50重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。

【0054】

上記溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノール、メチレンクロライド、酢酸エチル、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、トリクロロエチレン、メチルエチルケトン等が好ましい。これら溶媒は、単独あるいは2種以上混合して使用することができる。

【0055】

上記画像形成組成物を含む溶媒の支持体への塗布は、従来公知の方法、例えば回転塗布、押し出し塗布、ワイヤーバー塗布、ロール塗布、エアナイフ塗布、ディップ塗布およびカーテン塗布等で行うことができる。塗布する量は、用途により異なるが、固形分として0.5～5.0 g/m²が好ましい。

【0056】

上記支持体として、例えば、アルミニウム、亜鉛、銅、もしくは鋼等の金属板や、クロム、亜鉛、銅、ニッケル、アルミニウム、もしくは鉄等がメッキもしくは蒸着された金属板、紙、プラスチックフィルム、もしくはガラス板や、樹脂が塗布された紙や、親水化処理されたプラスチックフィルムが挙げられる。

【0057】

本発明を感光性平版印刷版に適用するとき、上記支持体として、ブラシまたはボール研磨したアルミニウム板、ブラシ研磨した後、陽極酸化処理を施したアルミニウム板、電解研磨した後、陽極酸化を施したアルミニウム板、または、これらを組み合わせた処理を施したアルミニウム板が特に好ましい。

【0058】

このように前処理を施したアルミニウム板に、さらに、例えば、ケイ酸アルカリ、リン酸ソーダ、弗化ナトリウム、弗化ジルコニウム、アルキルチタネート、もしくはトリヒドロキシ安息香酸等の単独もしくは混合液による化成処理や、熱水溶液への浸漬もしくは水蒸気浴などによる封孔処理や、酢酸ストロンチウム、酢酸亜鉛、酢酸マグネシウム、もしくは安息香酸カルシウム等の水溶液による被覆処理や、ポリビニルピロリドン、ポリアミンスルホン酸、ポリビニルフォスホン酸、ポリアクリル酸、もしくはポリメタクリル酸等による表面もしくは裏面被覆処理を後処理として行うこともできる。

【0059】

さらに、上記支持体として、特開平10-297130号公報に記載の表面処理を施したアルミニウム支持体等も使用することができる。

【0060】

本発明の画像形成組成物に、活性光線を照射するためのレーザー光源として、近赤外から赤外線領域に発振波長を有する固体または半導体レーザー光が好ましい。

【0061】

本発明の画像形成組成物の現像に用いる現像液として、水系アルカリ現像液が好適である。水系アルカリ現像液として、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム等のアルカリ金属塩の水溶液が挙げられる。

【0062】

上記のアルカリ水溶液には、さらに活性剤を添加することができる。上記活性

剤として、陰イオン界面活性剤あるいは両性界面活性剤を使用することができる。

【0063】

上記イオン界面活性剤として、例えば炭素数が8から22のアルコールの硫酸エステル類（例えばポリオキシエチレンアルキルサルフェートソーダ塩）、アルキルアリアルスルホン酸塩類（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンドデシルフェニルサルフェートソーダ塩、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、ナフタレンスルホンソーダ、ナフタレンスルホンソーダのホルマリン縮合物）、ソジウムジアルキルスルホキシネート、アルキルエーテルリン酸エステル、アルキルリン酸エステルなどを用いることができる。また、両性界面活性剤として、例えばアルキルベタイン型、アルキルイミダゾリン型活性剤が好ましい。さらに上記のアルカリ水溶液中には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸リチウム、亜硫酸マグネシウム等の水溶性亜硫酸塩を添加することもできる。

【0064】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に示すが、本実施例は本発明を限定するものでない。

【0065】

[2-ニトロベンジル-6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテルの合成]

20mlナスフラスコを窒素置換し、5-ヘキセニル 2-ニトロベンジルエーテル 2.5g (10.7mmol)、トリメトキシシラン1.56g (12.8mmol)、水素ヘキサクロロプラチナート(IV)六水和物($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)を極少量加え、37℃で30分間攪拌し、その後100℃までバス温を上げ、2時間で反応を終了した。室温に戻し、ショートパスを用いて減圧蒸留による精製を行った。第2留分から(0.2mmHg/123~125℃)で目的物1.98gを得た。収量1.98g、収率52%。

^1H NMR (400MHz, CDCl_3/TMS): δ 7.4-8.1 (m, 4H, Ar), 4.9 (s, 2H, Ar- CH_2 -O-), 3.6 (s, 9H, $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$), 3.6 (t, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.7 (m, 2H,

-CH₂-), 1.4 (m, 6H, -(CH₂)₃-), 0.7 (t, 2H, -CH₂-Si-).

FT-IR (NaCl): 2935 cm⁻¹ (C-H), 2844 (C-H), 1528 (NO₂), 1344 (NO₂), 1191 (C-O-C).

【0066】

[4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 6-(トリメトキシシリル)ヘキシルエーテルの合成]

20 ml ナスフラスコを窒素置換し、5-ヘキセニル 4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエーテル 2.95 g (10.0 mmol)、トリメトキシシラン 1.47 g (12 mmol)、水素ヘキサクロロプラチナート (IV) 六水和物 (H₂PtCl₆ · 6H₂O) を極少量加え、37℃で30分間攪拌し、その後100℃までバス温を上げ、2時間で反応を終了した。中圧カラムを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。溶出液としてヘキサン：酢酸エチル：テトラメトキシシラン=100：20：1 (体積比)を用い、目的物を1.4 g (3.35 mmol) 得た。収量1.4 g、収率34%。R_f値 (上記溶出液) 0.1。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃/TMS): δ 7.71 (s, 1H, Ar), 7.31 (s, 1H, Ar), 4.89 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.96-3.99 (s, 6H, Ar-OCH₃) 3.58-3.61 (s, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 3.57 (s, 9H, -Si(OCH₃)₃), 1.4-1.7 (m, 8H, -CH₂-(CH₂)₄-CH₂-), 0.63-0.67 (m, 2H, -CH₂-Si-).

FT-IR (NaCl): 2936 cm⁻¹ (C-H), 2843 (C-H), 1520 (NO₂), 1328 (NO₂), 1276 (C-O-C).

【0067】

[4, 5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテルの合成]

10 ml ナスフラスコを窒素置換し、アリル 3, 4-メチレンジオキシ-6-ニトロベンジルエーテル 1.0 g (4.2 mmol)、トリメトキシシラン 0.616 g (5 mmol)、水素ヘキサクロロプラチナート (IV) 六水和物 (H₂PtCl₆ · 6H₂O) を極少量加え、37℃で30分間攪拌し、その後100℃までバス温を上げ、2時間で反応を終了した。中圧カラムを用いてシリカ

ゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。溶出液としてヘキサン：酢酸エチル：テトラメトキシシラン＝100：20：1（体積比）を用い、目的物を0.80g（2.2mmol）得た。収量0.80g、収率52%。R_f値（上記溶出液）0.1。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃/TMS): δ 7.61 (s, 1H, Ar), 7.29 (s, 1H, Ar), 6.14 (s, 2H, -O-CH₂-O-), 4.83 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.51-3.65 (m, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 3.58 (s, 9H, Si-(OCH₃)₃), 1.75-1.83 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 0.70-0.77 (m, 2H, -CH₂-Si-).

FT-IR (NaCl): 2941 cm⁻¹ (C-H), 2842 (C-H), 1522 (NO₂), 1324 (NO₂), 1260 (C-O-C)。

【0068】

[4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル 3-(トリメトキシシリル) プロピルエーテルの合成]

30ml ナスフラスコを窒素置換し、アリル4, 5-ジメトキシ-2-ニトロベンジルエーテル1.5g（5.9mmol）、トリメトキシシラン0.865g（7.1mmol）、水素化カルシウムヘキサクロロプラチナート（IV）六水和物（H₂PtCl₆・6H₂O）を極少量加え、37℃で30分間攪拌し、その後100℃までバス温を上げ、2時間で反応を終了した。中圧カラムを用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーによる精製を行った。溶出液としてヘキサン：酢酸エチル：テトラメトキシシラン＝100：20：1（体積比）を用い、目的物を0.95g（2.53mmol）得た。収量0.95g、収率43%。R_f値（上記溶出液）0.19。

¹H NMR (400MHz, CDCl₃/TMS): δ 7.71 (s, 1H, Ar), 7.33 (s, 1H, Ar), 4.90 (s, 2H, Ar-CH₂-O-), 3.95-4.00 (s, 6H, Ar-OCH₃), 3.58-3.63 (s, 2H, -O-CH₂-CH₂-), 3.57 (s, 9H, -Si-(OCH₃)₃), 1.6-1.8 (m, 2H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 0.72-0.76 (m, 2H, -CH₂-Si-).

FT-IR (NaCl): 2941 cm⁻¹ (C-H), 2843 (C-H), 1520 (NO₂), 1328 (NO₂), 1275 (C-O-C)。

【0069】

[酸分解化合物①の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、マルカリンカーCST70（ビニルフェノール：スチレン＝7：3）（丸善石油化学社製）（0.215 g）およびシランカップリング剤として2-ニトロベンジル-6-（トリメトキシシリル）ヘキシルエーテル（0.45 g：理論導入率100%）をヘキサン（6 ml）中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物①を得た。

なお、IRスペクトルにより-Si-O-に起因するピークが新たに出現した。ここから、所望の反応が行われたことが確認された。また、理論導入率100%とは、シランカップリング剤の量が、ポリマーの有する水酸基に対して化学量論的に当量であることをいう。

【0070】

[酸分解化合物②の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、ピロガロール-アセトン樹脂（0.173 g）およびシランカップリング剤として、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-6-（トリメトキシシリル）ヘキシルエーテル（0.52 g：理論導入率100%）をヘキサン（6 ml）中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物②を得た。なお、酸分解化合物①の合成と同様に帰属を行った。

【0071】

[酸分解化合物③の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、マルカリンカーCST50（ビニルフェノール：スチレン＝5：5）（丸善石油化学社製）（0.215 g）およびシランカップリング剤として、4,5-メチレンジオキシ-2-ニトロベンジル-3-（トリメトキシシリル）プロピルエーテル（0.34 g：理論導入率100%）をヘキサン（6 ml）中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物③を得た。なお、酸分解化合物①の合成と同様に帰属を行った。

【0072】

[酸分解化合物④の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、クレゾールノボラック樹脂 (0.146 g) およびシランカップリング剤として、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-3-(トリメトキシシリル)プロピルエーテル (0.47 g : 理論導入率100%) をヘキサン (6 ml) 中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物④を得た。なお、酸分解化合物①の合成と同様に帰属を行った。

【0073】

[対照酸分解化合物⑤の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、マルカリンカーCST70 (ビニルフェノール : スチレン = 7 : 3) (丸善石油化学社製) (0.215 g) 及びシランカップリング剤として、トリメトキシシラン (0.153 g : 理論導入率100%) をヘキサン (6 mL) 中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物⑤を得た。なお、酸分解化合物⑤の合成と同様に帰属を行なった。

【0074】

[対照酸分解化合物⑥の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、マルカリンカーCST70 (ビニルフェノール : スチレン = 7 : 3) (丸善石油化学社製) (0.215 g) 及びシランカップリング剤として、トリメトキシ-n-プロピルシラン (0.205 g : 理論導入率100%) をヘキサン (6 mL) 中に混合させ、70℃で1時間加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物⑥を得た。なお、酸分解化合物⑥の合成と同様に帰属を行なった。

【0075】

[対照酸分解化合物⑦の合成]

フェノール性水酸基を含有する樹脂ポリマーとして、マルカリンカーCST70 (ビニルフェノール : スチレン = 7 : 3) (丸善石油化学社製) (0.215 g) 及びシランカップリング剤として、フェニルトリメトキシシラン (0.25 g : 理論導入率100%) をヘキサン (6 mL) 中に混合させ、70℃で1時間

加熱攪拌を行なった後、ヘキサンを分留して、酸分解化合物⑦を得た。なお、酸分解化合物⑦の合成と同様に帰属を行なった。

【0076】

[アルカリ可溶性アクリル系共重合体①の合成]

攪拌機、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに、試薬A〔N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド18.7g、アクリロニトリル17.2g、メタクリル酸メチル5g、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート6.5gおよびジメチルアセトアミド108g〕を入れ20分ほど窒素置換した。次に油浴で73℃に加温してから、試薬B〔2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.25g〕を加え2時間攪拌した。この反応混合物にさらに、試薬C〔N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド18.7g、アクリロニトリル17.2g、メタクリル酸メチル5g、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート6.5gおよびジメチルアセトアミド108gおよび2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.25g〕の混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに2時間ほど73℃で攪拌し、濃度30重量%のアルカリ可溶性樹脂①を得た。

【0077】

[アルカリ可溶性アクリル系共重合体②の合成]

攪拌機、冷却管を備えた500mlの四つ口フラスコに、試薬A〔N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド9.4g、アクリロニトリル15.9g、メタクリル酸メチル5g、メタクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル12.1g、メタクリル酸4.3gおよびジメチルアセトアミド109g〕を入れ20分ほど窒素置換した。次に油浴を73℃で加温してから、試薬B〔2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.25g〕を加え2時間攪拌した。この反応混合物にさらに、試薬C〔N-(p-ヒドロキシフェニル)マレイミド9.4g、アクリロニトリル15.9g、メタクリル酸メチル5g、メタクリル酸2-(O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ)エチル12.1g、メタクリル酸4.3gおよびジメチルアセトアミド109gおよび2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル

）0.25 g] の混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに2時間ほど73℃で攪拌し、濃度30重量%のアルカリ可溶性樹脂②を得た。

【0078】

以下のように、支持体を作製した。厚さ0.24 mmのアルミニウム（材質1050）をアルカリ脱脂した後、パーミストンの水懸濁液をかけながらナイロンブラシで表面を研磨し、よく水洗した。次いで、70℃、15重量%水酸化ナトリウム水溶液を5秒間かけ流し、表面を3 g/m²エッチングした後、さらに水洗を行ない、次いで、1 N塩酸浴中で200クーロン/dm²で電解粗面化処理を行った。引き続き水洗した後、15重量%水酸化ナトリウム水溶液で表面を再度エッチングし、水洗を行った後、20重量%の硝酸水溶液に浸漬して、デスマットした。次いで、15重量%硫酸水溶液中で陽極酸化処理を行って、1.8 g/m²の酸化皮膜を形成し、水洗の後、50℃の2重量%のフッ化カリウム溶液で後処理し、水洗、乾燥した。

【0079】

〔実施例1〕

得られたアルミニウム支持体上に、以下の感光液1を乾燥後の膜厚が1.8 g/m²になるように回転塗布機を用いて塗布し、100℃で10分間乾燥して平版印刷版を得た。

【0080】

（感光液1）

酸分解化合物①（0.215 g）

光酸発生剤：2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（0.021 g）。

赤外線吸収剤：下記に示すシアニン系化合物A（0.072 g）

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂（PSF-2803）（群栄化学社製）（2.0 g）、ノボラック樹脂（PSF-2807）（群栄化学社製）（1.15 g）、アルカリ可溶性アクリル系共重合体④（1.0 g）

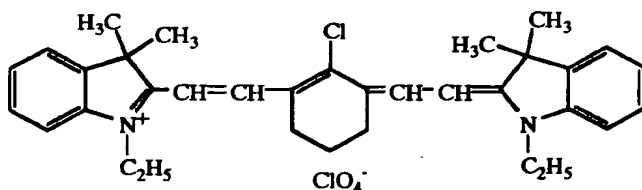
染料：クリスタルバイオレット（0.01 g）

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル／メチルセロソルブアセテート（45ml／5ml）

【0081】

【化10】

シアニン系化合物 A



【0082】

【実施例2】

実施例1と同じ支持体上に、以下の感光液2を乾燥後の膜厚が 1.8 g/m^2 になるように回転塗布機を用いて塗布し、 100°C で10分間乾燥して平版印刷版を得た。

【0083】

（感光液2）

酸分解化合物②（0.215g）

光酸発生剤：2-（p-メトキシナフチル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（0.021g）

赤外線吸収剤：下記に示すシアニン系化合物B（0.072g）

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂（PSF-2803）（群栄化学社製）（2.0g）、ノボラック樹脂（PSF-2807）（群栄化学社製）（1.15g）、アルカリ可溶性アクリル系共重合体②（1.0g）

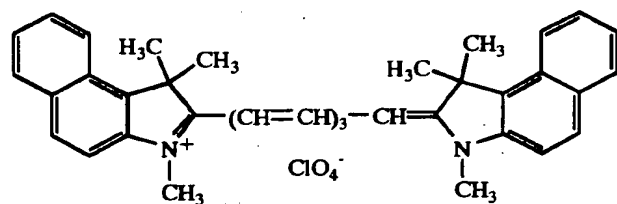
染料：クリスタルバイオレット（0.01g）

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル／メチルセロソルブアセテート（45ml／5ml）

【0084】

【化 11】

シアニン系化合物 B



【0085】

【実施例 3】

実施例 1 と同じ支持体上に以下の感光液 3 を乾燥後の膜厚が 1.8 g/m^2 になるように回転塗布機を用いて塗布し、 100°C で 10 分間乾燥して平版印刷版を得た。

【0086】

(感光液 3)

酸分解化合物③ (0.215 g)

光酸発生剤：2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (0.021 g)

赤外線吸収剤：シアニン系化合物 B (0.072 g)

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂 (PSF-2803) (群栄化学社製) (2.0 g)、ノボラック樹脂 (PSF-2807) (群栄化学社製) (1.15 g)、アルカリ可溶性アクリル系共重合体① (1.0 g)

染料：クリスタルバイオレット (0.01 g)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル/メチルセロソルブアセテート (45 ml/5 ml)

【0087】

【実施例 4】

実施例 1 と同じ支持体上に以下の感光液 4 を乾燥後の膜厚が 1.8 g/m^2 になるように回転塗布機を用いて塗布し、 100°C で 10 分間乾燥して平版印刷版を得た。

【0088】

(感光液 4)

酸分解化合物④ (0.215 g)

光酸発生剤：2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (0.021 g)

赤外線吸収剤：シアニン系化合物 B (0.072 g)

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂 (PSF-2803) (群栄化学社製) (2.0 g)、ノボラック樹脂 (PSF-2807) (群栄化学社製) (1.15 g)、アルカリ可溶性アクリル系共重合体② (1.0 g)

染料：クリスタルバイオレット (0.01 g)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル/メチルセロソルブアセテート (45 ml/5 ml)

【0089】

[比較例 1]

実施例 1 と同じ支持体上に下記画像形成組成物を、実施例 1 と同様に塗布、乾燥して平板印刷板を得た。

【0090】

(感光液 5)

熱分解性化合物：ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート (0.215 g)

光酸発生剤：2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (0.021 g)

赤外線吸収剤：シアニン系化合物 A (0.072 g)

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂 (PSF-2803) (群栄化学社製) (2.0 g)、ノボラック樹脂 (PSF-2807) (群栄化学社製) (2.15 g)

染料：クリスタルバイオレット (0.01 g)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル/メチルセロソルブアセテート (45 ml/5 ml)

【0091】

[比較例 2]

実施例 1 と同じ支持体上に下記画像形成組成物を、実施例 1 と同様に塗布、乾燥して平版印刷版を得た。

【0092】

(感光液 6)

熱分解性化合物：ピロガロールーアセトン樹脂の 5-ナフトキノンジアドスルホン酸エステル (0.215 g)

光酸発生剤：2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (0.021 g)

赤外線吸収剤：シアニン系化合物 A (0.072 g)

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂 (PSF-2803) (群栄化学社製) (2.0 g)、ノボラック樹脂 (PSF-2807) (群栄化学社製) (2.15 g)

染料：クリスタルバイオレット (0.01 g)

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル/メチルセロソルブアセテート (45 ml/5 ml)

【0093】

[比較例 3]

実施例 1 と同じ支持体上に下記画像形成組成物を、実施例 1 と同様に塗布、乾燥して平板印刷版を得た。

【0094】

(感光液 7)

対照酸分解化合物⑤ (0.215 g)

光酸発生剤：2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン (0.021 g)

赤外線吸収剤：シアニン系化合物 A (0.072 g)

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂 (PSF-2803 (群栄化学社製) (2.0 g)、ノボラック樹脂 (PSF-2807) (群栄化学社製) (1.15 g)、アルカリ可溶性アクリル系共重合体① (1.0 g)

染料：クリスタルバイオレット（0.01g）

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル／メチルセロソルブアセテート（45ml／5ml）

【0095】

[比較例4]

実施例1と同じ支持体上に下記画像形成組成物を、実施例1と同様に塗布、乾燥して平板印刷板を得た。

【0096】

（感光液8）

対照酸分解化合物⑥（0.215g）

光酸発生剤：2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（1.021g）

赤外線吸収剤：シアニン系化合物A（0.072g）

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂（PSF-2803）（群栄化学社製）（2.0g）、ノボラック樹脂（PSF-2807）（群栄化学社製）（1.15g）、アルカリ可溶性アクリル系共重合体①（1.0g）

染料：クリスタルバイオレット（0.01g）

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル／メチルセロソルブアセテート（45ml／5ml）

【0097】

[比較例5]

実施例1と同じ支持体上に下記画像形成組成物を、実施例1と同様に塗布、乾燥して平板印刷板を得た。

【0098】

（感光液9）

対照酸分解化合物⑦（0.215g）

光酸発生剤：2-（p-メトキシフェニル）-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン（2.021g）

赤外線吸収剤：シアニン系化合物A（0.072g）

アルカリ可溶性樹脂：ノボラック樹脂（PSF2803）（群栄化学社製）（2.0g）、ノボラック樹脂（PSF-2807）（群栄化学社製）（1.15g）、アルカリ可溶性アクリル系共重合体①（1.0g）

染料：クリスタルバイオレット（0.01g）

溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル／メチルセロソルブアセテート（45mL／5mL）

【0099】

波長830nmの半導体レーザー（クレオ社製：Trend Setter 400Q）を用いて、得られた各平版印刷版を各種の露光エネルギーで200線、1～99%の網点画線を画像露光し、次いで、下記組成を有するアルカリ現像液で、液温30℃にて12秒間現像した。

【0100】

アルカリ現像液組成

JIS3号珪酸ナトリウム：25g

水酸化カリウム：12g

両性界面活性剤：1g

水：1kg

【0101】

次に以下の各評価を行い、その結果を表1に示す。

感度の評価として、上記現像液で現像した印刷版の非画像部（露光部）をインキングした時に、非画像部に汚れが発生しなくなるまでの露光量で判断した。

現像ラチチュードの評価として、上記現像液中に露光済みの印刷版を浸漬し、画像部（露光部）が消滅するまでの時間を測定した。

現像ラチチュードの更なる評価として、上記現像液の現像条件において、非画像部に汚れが発生するまでの処理枚数（処理 m^2 数）を測定した。

耐刷性の評価として、上記現像液の現像条件において現像した各印刷版をリョービ480D機で市販インキにて、上質紙に印刷し、画像がかすれるまでの枚数を数えて判断した。

【0102】

【表 1】

	感光液	感度 (mj/cm ²)	現像ラチチュード(秒)	処理枚数 (m ²)	耐刷性
実施例 1	1	150	60	2.5	50,000
実施例 2	2	150	60	2.5	60,000
実施例 3	3	150	60	2.5	50,000
実施例 4	4	150	60	2.5	55,000
比較例 1	5	180	30	1.5	45,000
比較例 2	6	200	30	1.0	45,000
比較例 3 ^{*1}	7	—	—	—	—
比較例 4 ^{*2}	8	150	5	—	—
比較例 5 ^{*2}	9	150	10	—	—

* 1 : 画像形成せず

* 2 : インク着肉不良

【0103】

表 1 から明らかなように、本発明にかかる平版印刷版は、半導体レーザーのような赤外線領域に対する感度が高く、現像ラチチュードが大きく、処理 m² 数に優れ、さらに耐刷性において優れていた。すなわち、本発明に係る酸分解化合物は、 $-O-Si-$ の構造により分解後には速やかにアルカリ性現像液に可溶化する一方で、分解前は上記一般式 (1) または (2) で示される化合物の付加により強い耐アルカリ性を有し、これにより優れた現像ラチチュードを有すると考えられる。また、本発明に係る酸分解化合物は、上記一般式 (1) または (2) で示される化合物の付加により、インクの乗りも良好であり、優れた耐刷性を有すると考えられる。

なお、一般式 (1) との比較において、 X^1-H に相当する比較例 3 にあっては、画像が形成されず、また、一般式 (1) との比較において、 $X^1-C_3H_7$ に相当する比較例 4 と X^1-ph に相当する比較例 5 とにあっては、インクの着肉が不良であり、現像ラチチュードが小さかった。

【0104】

【発明の効果】

上記したところから明らかなように、本発明によると、材料中にシリルエーテル結合を有する酸分解化合物を含有することにより、安価でコンパクトな半導体レーザーのような赤外線領域に対する感度が高い、ポジ型の画像形成組成物およびそれを用いたポジ型感光性平版印刷版が提供される。また、本発明に係るポジ

型の画像形成組成物およびそれを用いたポジ型感光性平版印刷版は、現像ラチチュードが大きく、かつ処理 m^2 数に優れ、しかも耐刷性においても優れている。

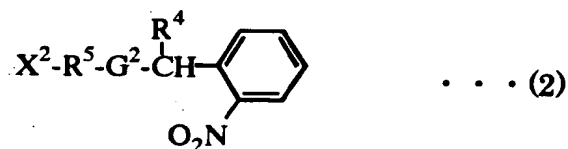
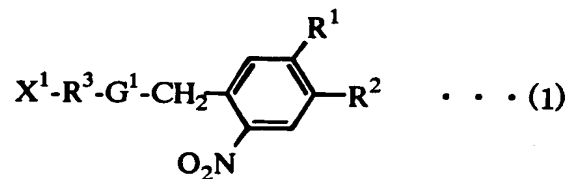
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 赤外線領域に対する感度、現像ラチチュード、処理 m^2 数、耐刷性に優れる画像形成組成物および感光性平版印刷版を提供する。

【解決手段】 (A) フェノール性水酸基を有する樹脂ポリマーと下記一般式(1)または(2)に示すシランカップリング剤を付加反応させて得られる高分子化合物と、(B) 光酸発生剤と、(C) 赤外線吸収剤と、(D) アルカリ可溶性樹脂とを含有する画像形成組成物およびこれを支持体上に設けてなる感光性平版印刷版を提供する。

【化1】



(上記一般式(1)(2)中、 X^1 、 X^2 は、トリメトキシシリル基等を表す。 G^1 はOまたはCOOを表す。 R^1 と R^2 は独立して水素原子またはメトキシ基を表す。 R^3 は炭化水素基の側鎖を有してもよいm個のメチレン基を表す。 G^2 はOまたはCOOを表す。 R^4 は水素原子または直鎖状または分岐状のアルキル基を表す。 R^5 は炭化水素基の側鎖を有してもよいn個のメチレン基を表す。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-000796
受付番号	50300007791
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 1月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月 7日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390026435]

1. 変更年月日	1990年11月19日
[変更理由]	新規登録
住 所	埼玉県蕨市中央2丁目6番4号
氏 名	岡本化学工業株式会社